

PCT, EP 00 / 05724

Mod. C.E. - 1-4-7

MODULARIO  
I.C.A. - 101

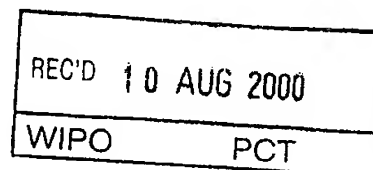


EP 00 / 5724 10 / 030241

# MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

4



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per INV. IND.

N. MI99A001422

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

BEST AVAILABLE COPY

Roma, li 28 GIU. 2000

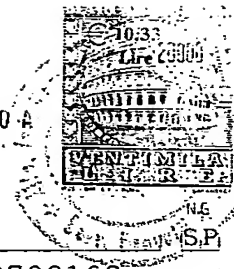
IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

Ing. ROMAN

Q. 104.10 Roman

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA  
DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A



## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione ITALCEMENTI S.p.A.  
Residenza BERGAMO codice 00223700162  
2) Denominazione \_\_\_\_\_  
Residenza \_\_\_\_\_ codice \_\_\_\_\_

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome Dr. Diego Pallini ed altri cod. fiscale \_\_\_\_\_  
denominazione studio di appartenenza Notarbartolo & Gervasi S.p.A.  
via C.so di Porta Vittoria n. 9 città Milano cap 20122 (prov) MI

## C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

## D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) B01J gruppo/sottogruppo 21/06

Uso di preparazioni fotocatalitiche di titanio biossido colloidale per conservare l'aspetto originario di manufatti cementizi, lapidei o marmorei.

## ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☐

SE ISTANZA: DATA \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

N° PROTOCOLLO \_\_\_\_\_

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) AMADELLI Rossano 3) PEPE Carmine  
2) CASSAR Luigi 4) \_\_\_\_\_

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato  
S/R

## SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

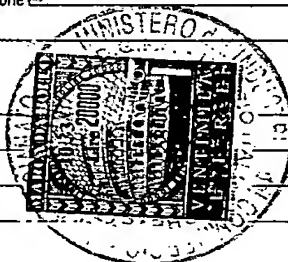
N° Protocollo

1) nessuna \_\_\_\_\_  
2) \_\_\_\_\_

## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI

nessuna



## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. ps.

Doc. 1) 2 PROV n. pag. 27 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) ....  
Doc. 2) 0 PROV n. tav. 00 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....  
Doc. 3) 1 RIS lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale .....  
Doc. 4) 0 RIS designazione inventore .....  
Doc. 5) 0 RIS documenti di priorità con traduzione in italiano .....  
Doc. 6) 0 RIS autorizzazione o atto di cessione .....  
Doc. 7) 0 nominativo completo del richiedente

## SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_  
\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_  
\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_  
\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_  
confronta singole priorità  
\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

8) attestati di versamento, totale lire Cinquecentosessantacinquemila.=

COMPILATO IL 25/05/1999

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

Diego Pallini

obbligatorio

CONTINUA SI/NO NO

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO

SIUFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI MILANOcodice 45

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI99A 001422

Reg. A.

L'anno millenovecento

NOVANTANOVE

il giorno

VENTICINQUE

del mese di

GIUGNO

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n.

100 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

## I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

timbro  
dell'Ufficio

L'UFFICIALE ROGANTE

CORTONESI MAURIZIO

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

MI 99 ACC 22

REG. A

DATA DI DEPOSITO

5/06/1999

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

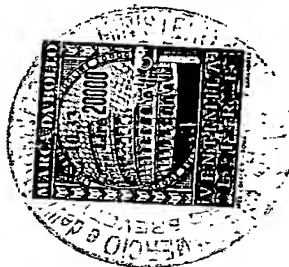
1/1/1111

## D. TITOLO

Uso di preparazioni fotocatalitiche di titanio biossido colloidale per conservare l'aspetto originario di manufatti cementizi, lapidei o marmorei.

## L. RIASSUNTO

Uso di preparazioni fotocatalitiche di titanio biossido colloidale facoltativamente drogato con un metallo scelto tra i gruppi I-Va, lantanidi ed attinidi della tavola periodica, per conservare l'aspetto originario di manufatti cementizi, lapidei e marmorei.



## M. DISEGNO

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo :

" Uso di preparazioni fotocatalitiche di titanio biossido colloidale per conservare l'aspetto originario di manufatti cementizi, lapidei o marmorei "

Titolare : ITALCEMENTI S.p.A.

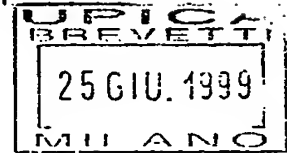
con sede in : BERGAMO

Inventori designati : Amadelli Rossano, Cassar Luigi, Pepe Carmine

Depositata il con il n°

\* \* \* \* \*

MI 99 A 001422



#### CAMPO DELL'INVENZIONE

La presente invenzione si riferisce all'uso di preparazioni fotocatalitiche colloidali di titanio biossido ( $\text{TiO}_2$ ) per mantenere l'aspetto originario di manufatti cementizi, lapidei o marmorei.

#### STATO DELL'ARTE

La conservazione del patrimonio architettonico dipende in maniera rilevante dall'ambiente in cui esso si trova. Il problema della conservazione di tale patrimonio assume dimensioni rilevanti se si considera che l'azione degli agenti atmosferici si è fatta nel tempo sempre più aggressiva.

La conservazione delle strutture architettoniche, degli edifici e dei manufatti esposti all'aperto ha a che fare con forze che agiscono in maniera rilevante sulla superficie delle costruzioni o negli strati immediatamente sottostanti, e che riguardano il deposito di materiale organico, inorganico, che solitamente aderisce al suddetto substrato organico, e l'azione di piogge acide.

Uno dei problemi principali dei manufatti cementizi, lapidei o marmorei a vista riguarda perciò il mantenimento costante nel tempo dell'aspetto ori-

A handwritten mark or signature in the bottom right corner of the page.

ginario, minato dal naturale processo di invecchiamento dovuto all'influenza degli agenti atmosferici.

E' pertanto sentita in maniera particolare l'esigenza di sistemi di intervento economici che permettano la conservazione delle caratteristiche estetiche della superficie delle costruzioni in materiale cementizio, lapideo o marmoreo.

Al fine di proteggere questi manufatti si ricorre a diverse tecniche, la più comune delle quali consiste nell'applicazione di prodotti idrorepellenti, come ad esempio soluzioni siliconiche stabili in ambiente alcalino ed alla luce ed alle intemperie. Purtroppo l'aumento progressivo degli inquinanti presenti in un tipico ambiente metropolitano, forse anche a causa della loro natura spesso acida, ha limitato fortemente la durata di questo tipo di protezione con conseguente degrado estetico del manufatto.

Per ovviare a questa nuova situazione sono state proposte diverse soluzioni. Ad esempio, il brevetto IT 1286492 (a nome della richiedente) illustra un legante idraulico per composizioni cementizie comprendente nella sua massa un fotocatalizzatore a base di titanio biossido, in grado di ossidare, e quindi neutralizzare, le sostanze inquinanti presenti nell'ambiente. Questo tipo di soluzione è certamente valido per quanto riguarda la protezione della superficie del manufatto dal possibile deterioramento causato, per esempio, dall'abrasione eolica, ma implica, è chiaro, l'uso di quantità di fotocatalizzatore ingenti rispetto a quelle realmente necessarie: infatti, il fotocatalizzatore è presente non solo sulla superficie del manufatto o negli strati immediatamente sottostanti, vale a dire nelle aree dove la sua presenza risulta utile, ma in tutto il massa cementizia,

che per la maggioranza non verrà mai a contatto con gli agenti esterni.

Sono state proposte anche soluzioni alternative (si veda, ad esempio la domanda di brevetto europeo EP 0 885 857 a nome della richiedente) che riguardano rasanti cementizi contenenti vari additivi polimerici e fotocatalizzatori in grado di ossidare le sostanze inquinanti presenti nell'ambiente, ma queste formulazioni a base cementizia sono bianche e non possono essere utilizzate, ad esempio, su materiali marmorei o lapideo senza conseguentemente modificarne le caratteristiche estetiche.

L'uso di titanio biossido anatasio (uno dei suoi stati cristallini tetragonali) come fotocatalizzatore per l'ossidazione di sostanze inquinanti organiche è noto da tempo, anche sotto forma di preparazioni colloidali.

EP 784034 (a-nome Matsushita Electric Works) descrive substrati ottenuti depositando titanio biossido sulla superficie di un substrato tramite deposizione di una soluzione contenente ammonio titanio fluoruro, seguita da calcinazione. EP 614682 (a nome Fuji Electric) illustra un fotocatalizzatore a base di titanio o di titanio/carbonio attivo fissato su una fluororesina a dare fogli o pannelli da applicarsi esternamente agli edifici per rimuovere basse concentrazioni di  $\text{NO}_x$ .

L'incorporazione di ioni metallici (agenti droganti) in queste preparazioni altera in maniera sostanziale l'attività fotocatalitica del titanio biossido. I parametri più importanti sono il tipo di ione, la concentrazione dei droganti ed il trattamento termico utile alla formazione del fotocatalizzatore.

Brezová V. et al., J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 109, (1997), 177-183, analizzano l'influenza di vari ioni metallici e delle loro concentrazioni in una particolare applicazione del titanio biossido come fotocatalizza-



tore, cioè nell'ossidazione del fenolo. In particolare sono descritte preparazioni di titanio biossido colloidale drogato con vari metalli al 5% atomo/atomo seguendo una procedura secondo la quale viene dapprima preparato titanio biossido colloidale e poi viene mescolato il sale del metallo drogante sotto riscaldamento. Tra i vari ioni metallici testati, il cerio è detto diminuire l'attività fotocatalitica del titanio biossido colloidale. Nella pubblicazione, come anche in altre precedenti su questo tema, non si fa accenno all'utilizzo di tali prodotti fotocatalitici su materiali cementizi.

EP 633964 (a nome Fujisawa, Hashimoto, Ishihara Sangyo Kaisha) descrive un fotocatalizzatore al  $\text{TiO}_2$  preferibilmente drogato con V, Fe, Cu, Co, Ni, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt o Au, e fissato su di un polimero fluorurato per aderire al substrato. Esso è utile per purificare l'aria, ma anche l'acqua, da varie sostanze indesiderate.

#### SOMMARIO DELL'INVENZIONE

E' stato ora sorprendentemente trovato che preparazioni colloidali incolori di titanio biossido, o di un suo precursore, eventualmente drogato con elementi scelti tra i gruppi I-Va, lantanidi ed attinidi della tavola periodica, o loro miscele, preferibilmente magnesio, cerio, niobio o lantanio, applicate alla superficie di manufatti cementizi, lapidei o marmorei sono in grado di conservarne l'aspetto originario senza alterare l'aspetto della superficie.

La soluzione concepita riguarda perciò un sistema di trattamento delle superfici cementizie, lapidee o marmoree, tramite l'uso di sospensioni colloidali incolori a base di titanio biossido eventualmente drogato con elementi scelti tra i gruppi I-Va, lantanidi ed attinidi della tavola periodica.

## DESCRIZIONE DELL'INVENZIONE

La presente invenzione si riferisce all'uso di preparazioni colloidali incolori di titanio biossido o di un suo precursore, per la conservazione dell'aspetto originario di manufatti cementizi, lapidei e marmorei tramite applicazione sulle loro superfici.

Le preparazioni colloidali di titanio biossido o di un suo precursore utili ai fini della presente invenzione possono contenere uno ione metallico scelto dai gruppi I-Va, dei lantanidi o degli attinidi della tavola periodica, e preferibilmente comprendente litio, berillio, magnesio, scandio, ittrio, lantanio, cerio, niobio, vanadio, zirconio e le loro miscele. Più preferibilmente le preparazioni colloidali di titanio biossido o di un suo precursore secondo la presente invenzione sono drogate con ioni scelti fra magnesio, cerio, niobio e lantanio.

La quantità di agente drogante, vale a dire di ione metallico presente nelle preparazioni utili ai fini della presente invenzione, varia dallo 0,1 al 5% (percentuale espressa come atomi di ione metallico rispetto agli atomi di titanio), preferibilmente dallo 0,1 al 1%.

Preferibilmente il titanio biossido presente nelle preparazioni dell'invenzione è prevalentemente sotto forma di anatasio, vale a dire le particelle di fotocatalizzatore hanno struttura anatasio almeno per il 75%.

Come precursore del titanio biossido utile ai fini della presente invenzione si intende qualsiasi prodotto in grado di produrre titanio biossido prevalentemente sotto forma di anatasio, eventualmente con opportuni trattamenti termici. Ad esempio,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiOSO}_4$ , titanio alcossido (per esempio, titanio isopropossido) possono essere usati efficacemente come



precursori ai fini della presente invenzione.

Per sostanze inquinanti che vengono ossidate dai fotocatalizzatori della presente invenzione si intendono le sostanze organiche che possono essere presenti nell'ambiente a causa di scarichi di autovetture o industriali quali il benzene, composti volatili aromatici, pesticidi, fenoli, benzo-fluoruri, senza escludere composti inorganici quali gli ossidi di azoto  $\text{NO}_x$  che possono venire ossidati a nitrati.

Per manufatto cementizio si intende qualsiasi prodotto allo stato indurito derivante da una composizione cementizia o impasto cementizio, per composizione cementizia o impasto cementizio intendendosi una qualsiasi composizione in cui il legante è impastato con acqua, ed eventualmente con aggregati di varia granulometria. Le composizioni cementizie comprendono quindi sia le "paste" cementizie, cioè impasti di legante ed acqua, prive di aggregati, che i conglomerati, ossia impasti di acqua, cemento ed aggregati. Gli "aggregati" o "inerti" possono essere aggregati grossi, quali pietre frantumate o ghiaia, o aggregati fini, quali sabbia, e sono classificati nella normativa UNI 8520. Esempi di conglomerati sono le malte (impasti di legante, acqua ed aggregato fine), ed i calcestruzzi (impasti di acqua, legante, aggregato fine ed aggregato grosso). Tra i manufatti cementizi preferiti secondo la presente invenzione si citano i cosiddetti "calcestruzzi a vista", cioè getti in opera con superfici non trattate (piane o sagomate) o trattate (per esempio sabbiate).

Per manufatti marmorei o lapidei si intendono i marmi propriamente detti, cioè i calcari metamorfici cristallizzati, i calcetiri, i cipollini, i calcari, le dolomie, le brecce calcaree lucidabili, gli alabastri calcarei, i serpentini,

le oficalciti; i graniti propriamente detti, cioè rocce magmatiche intrusive costituite da quarzo, feldspati sodico-potassici e miche, altre rocce magmatiche intrusive (dioriti, gabbri, ecc.) e le corrispondenti rocce magmatiche effusive a struttura porfirica, rocce metamorfiche quali gnelsa e serizzi; travertino e la cosiddetta pietra commerciale, quale, ad esempio, arenaria, tufo, quarziti, micascisti, ardesie, basalti, ecc.

Il titanio biossido in forma colloidale viene preparato con tecniche sol-gel in modo da avere particelle delle dimensioni comprese tra 10 e 200 Å, preferibilmente comprese tra 50 e 100Å.

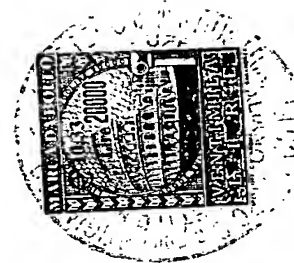
A differenza di quanto riportato nell'arte nota, l'idrolisi del titanio biossido avviene direttamente in presenza del sale dell'elemento drogante per co-precipitazione o mescolamento. Nell'arte nota infatti è descritta la preparazione di due distinte sospensioni colloidali, l'una contenente il titanio biossido, l'altra il sale del metallo drogante, che vengono successivamente mescolate.

La sospensione colloidale viene poi trattata in modo da poter realizzare un film colloide sopra il materiale da preservare, passaggio necessario per la valutazione dell'azione fotocatalitica del titanio biossido in presenza dei vari tipi di inquinanti.

In particolare il colloide in sospensione acquosa può essere spruzzato o pennellato direttamente sul manufatto a piccole aliquote successive fino a raggiungere lo spessore desiderato.

Misure UV-visibile in riflettanza diffusa mostrano la quantità minima atta a garantire il massimo assorbimento di luce da parte del  $\text{TiO}_2$ .

In alternativa la sospensione colloidale può essere seccata sotto vuoto



in modo da ottenere una polvere di titanio biossido che può essere conservata illimitatamente e risospesa in acqua mantenendo le sue proprietà colloidali.

Le preparazioni colloidali della presente invenzione, quando applicate alla superficie di manufatti cementizi, lapidei o marmorei, proteggono efficacemente il manufatto da alterazioni dovute ad inquinanti organici e, in generale, da agenti atmosferici, causandone la foto-ossidazione.

Generalmente gli inquinanti inorganici non trovando un substrato organico cui aderire incontrano maggiori difficoltà a depositarsi sulla superficie del manufatto.

Rispetto ai metodi dell'arte nota, l'applicazione delle preparazioni in questione garantisce una forma di protezione dei manufatti sopra detti duratura nel tempo tramite l'utilizzo di quantità di materiale, vale a dire di titanio biossido o del suo precursore, nettamente inferiori rispetto a quelle richieste dai metodi precedentemente descritti.

In particolare, l'efficacia del titanio biossido della presente invenzione, eventualmente drogato con ioni metallici di elementi appartenenti ai gruppi I-Va, dei lantanidi e degli attinidi della tavola periodica, rispetto all'utilizzo di altre formulazioni di titanio biossido, accelera notevolmente la foto-ossidazione degli agenti inquinanti, come illustrato nei saggi più avanti descritti (Esempi 9, 10 e 11).

Particolarmente sorprendente è il fatto che il titanio biossido colloidale preparato secondo la presente invenzione dimostra un'ottima adesione al materiale cementizio, marmoreo o lapideo da proteggere.

Questo è stato verificato sottoponendo provini di materiale cementizio e

marmoreo trattati con la sospensione colloidale di titanio biossido a lisciviazione in acqua sotto agitazione (Esempi 7 e 8).

E' da rimarcare che il colloide della presente invenzione trova nei materiali cementizi, marmorei o lapidei un substrato particolarmente ottimale per l'azione fotocatalitica prevista, mentre per altri materiali con, ad esempio, il vetro, l'adesione del colloide può avvenire solo attraverso un trattamento termico particolarmente oneroso, a circa 5.000°C, in presenza di un reticolante organico.

L'attività del preparato colloidale è inoltre risultata efficace dopo diversi cicli di attività di sporcamento con substrati organici colorati e successiva pulitura dei campioni trattati dimostrando l'effetto del fotocatalizzatore nel tempo.

Verranno ora forniti esempi di attuazione della presente invenzione. In detti esempi la percentuale di drogante è da intendersi calcolata come atomi di ione metallico rispetto agli atomi di titanio.

#### ESEMPIO 1

##### Preparazione di titanio biossido colloidale

La preparazione in oggetto si basa sull'idrolisi controllata di un precursore. La preparazione tipica comporta l'aggiunta di titanio isopropossido ad una soluzione 0,1M di  $\text{HNO}_3$  in modo tale da ottenere 0,565 moli di titanio biossido per litro.

In particolare, in un baker da 1 l contenente acqua (750 ml) e  $\text{HNO}_3$  al 65% (5,25 ml) si è aggiunto lentamente titanio isopropossido (125 ml) sotto forte agitazione. La soluzione risultante è stata scaldata a 80°C per 8-12 ore mantenendo una vigorosa agitazione. In tal modo l'isopropano-

lo formatosi è stato evaporato. Il volume della miscela di reazione è stato mantenuto a 200 ml per aggiunta di acqua.

#### ESEMPIO 2

##### Preparazione di titanio biossido colloidale drogato con cerio

Utilizzando cerio (III) nitrato esaidrato (0,0277 g) da sciogliersi nell'acqua di idrolisi (150 ml), e titanio isopropossido (25 ml) e seguendo la procedura descritta nell'esempio 1, si è ottenuto il prodotto in oggetto contenente lo 0,1% di  $Ce^{3+}$ .

#### ESEMPIO 3

##### Preparazione di titanio biossido colloidale drogato con niobio

Utilizzando niobio (V) pentacloruro (0,0223 g) da sciogliersi in acetone (10 ml) e titanio isopropossido (25 ml) e seguendo la procedura descritta nell'esempio 1, si è ottenuto il prodotto in oggetto con lo 0,1% di  $Nb^{5+}$ .

#### ESEMPIO 4

##### Preparazione di titanio biossido colloidale drogato con magnesio

Utilizzando magnesio (II) cloruro esaidrato (0,0213 g) da sciogliersi nell'acqua di idrolisi, e titanio isopropossido (25 ml) e seguendo la procedura descritta nell'esempio 1, si è ottenuto il prodotto in oggetto contenente lo 0,1% di  $Mg^{2+}$ .

#### ESEMPIO 5

##### Preparazione di titanio biossido colloidale drogato con lantanio

Usando lantanio (III) nitrato esaidrato (0,037 g) da sciogliersi nell'acqua di idrolisi, e titanio isopropossido (25 ml) e seguendo la procedura descritta nell'esempio 1, si è ottenuto il prodotto in oggetto contenente lo 0,1% di  $La^{3+}$ .

## ESEMPIO 6

Preparazione di film colloidali su supporti di vetro

Il colloide (10 ml) preparato come descritto negli esempi 1-5, è stato posto in un contenitore di vetro ermeticamente chiuso in modo tale da sfavorire l'evaporazione completa dell'acqua e fornire al contempo la crescita regolare delle particelle, da una media di 50 Å ad una grandezza massima di 100/200 Å, e scaldato a 200-220°C per una notte. Il colloide precipitato è stato risospeso tramite agitazione meccanica e concentrato a caldo sotto vuoto fino ad una concentrazione di 150 g/l. Quindi vi si è aggiunto Carbowax 2000 (300 mg) e la dispersione è stata posta sotto agitazione per 8 ore fino a totale dissolvimento del Carbowax e all'ottenimento di una sospensione omogenea.

Il prodotto risultante è stato steso su supporti di vetro e posto a seccare in muffola a 500°C per 30 minuti. Il film è stato caratterizzato mediante spettroscopia a riflettanza diffusa.

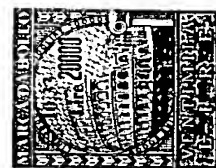
Senza l'utilizzo dell'agente reticolante Carbowax è impossibile supportare il colloide su vetro.

## ESEMPIO 7

Preparazione di film colloidali su supporti di malta cementizia

Il colloide (10 ml) preparato come descritto negli esempi 1-5, è stato posto in un contenitore di vetro ermeticamente chiuso in modo tale da sfavorire l'evaporazione dell'acqua e fornire al contempo la crescita regolare delle particelle, da una media di 50 Å ad una grandezza massima di 100/200 Å, e scaldato a 200-220°C per una notte.

Si sono allestiti provini di malta cementizia (dischi di dimensioni 25x8x



2,5 cm), preparati con cemento bianco Italbianco Italcementi 52,5 R.

Dopo la confezione i provini sono stati maturati per 1 giorno negli stampi in ambiente a 20°C ed umidità relativa (UR) >90%. Dopo sformatura sono stati conservati per altri 7 giorni a 20°C ed UR≈60%.

La sospensione acquosa è stata pennellata su detti provini di malta cementizia.

Il colloide è stato pennellato a piccole aliquote successive fino a raggiungere lo spettro tipico osservato in spettroscopia a riflettanza diffusa. Sono state fatte prove di lisciviazione per 48 ore in acqua, sotto agitazione, che hanno confermato l'adesione del colloide. Il provino è stato quindi osservato in spettroscopia a riflettanza diffratta. In totale è stato applicato al provino l'equivalente in peso di circa 1 g/m<sup>2</sup>.

#### ESEMPIO 8

##### Preparazione di film colloidali su supporti di marmo

Il colloide (10 ml) preparato come descritto negli esempi 1-5, è stato posto in un contenitore di vetro ermeticamente chiuso in modo tale da sfavorire l'evaporazione dell'acqua e fornire al contempo la crescita regolare delle particelle, da una media di 50 Å ad una grandezza massima di 100/200 Å, e scaldato a 200-220°C per una notte.

Si è seccata la sospensione colloidale sotto vuoto in modo da ottenere una polvere di titanio biossido che è stata risospesa in acqua (4-5 g/l) e pennellata su un provino di marmo bianco di Carrara (di dimensioni 3x3x3 cm). Sono state fatte prove di lisciviazione per 48 ore in acqua, sotto agitazione, che hanno confermato l'adesione del colloide. Il provino è stato quindi osservato in spettroscopia a riflettanza diffratta. Si è valu-

tata una quantità di titanio biossido in peso pari a circa  $1 \text{ g/m}^2$ .

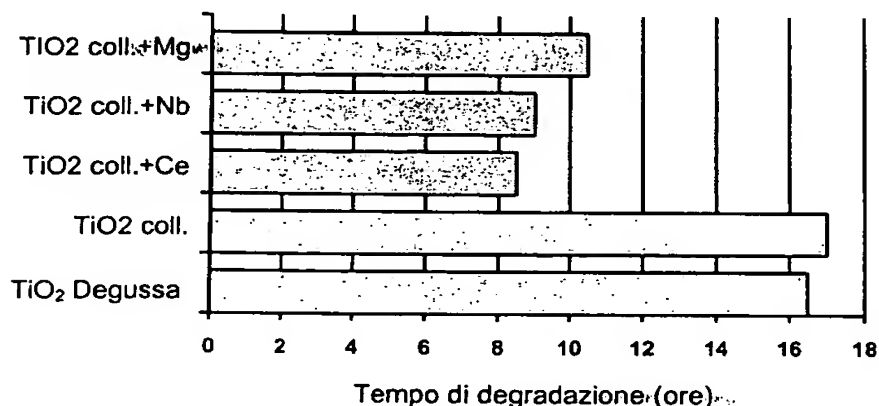
#### ESEMPIO 9

##### Degradazione del 4-clorofenolo

4-Clorofenolo 10mM (3 ml) è stato posto in cella da irradiazione nella quale sono stati sospesi di volta in volta i provini preparati secondo l'esempio 7 con i colloidali preparati negli esempi 1-4 e contenenti i catalizzatori secondo l'invenzione, e come campione di confronto, un provino preparato analogamente con titanio biossido Degussa, che, a conoscenza della richiedente, è il più attivo catalizzatore di foto-ossidazione presente sul mercato. La cella è stata chiusa sotto ossigeno e la degradazione del 4-clorofenolo viene seguita per via spettrofotometrica, misurando i tempi di degradazione (in ore). I risultati sono mostrati nella successiva Figura 1.

Figura 1

Come si può osservare dalla Figura 1, i campioni



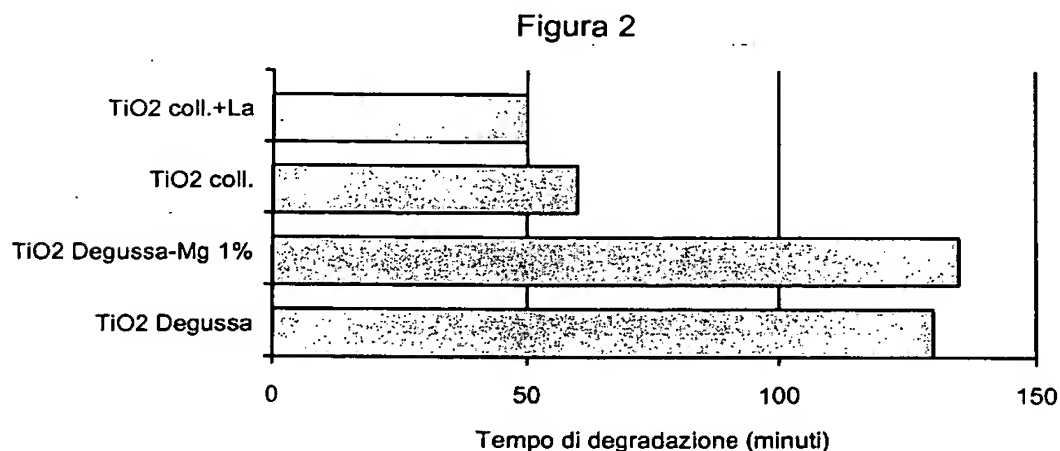
contenenti gli ioni droganti forniscono un tempo di degradazione dell'inquinante inferiore sia rispetto al campione contenente biossido di titanio colloidale sia a rispetto al titanio biossido Degussa.



## ESEMPIO 10

Degradazione dell'acido naftionico

Seguendo sostanzialmente quanto descritto dall'esempio 9, ma effettuando la decomposizione dell'acido naftionico 0,26 mM (3 ml) in acqua, è stato valutato il comportamento del campione preparato secondo l'esempio 7 usando il colloide di titanio biossido drogato con lantanio secondo metodi classici, preparato secondo quanto descritto nell'esempio 5. Per confronto sono stati valutati 2 campioni di titanio biossido Degussa non colloidali, uno tal quale e l'altro drogato con lantani secondo i metodi classici. I risultati sono illustrati nella Figura 2.



Come si può notare nella Figura 2, il tempo di degradazione è inferiore per il titanio biossido colloidale rispetto al titanio biossido Degussa sia per il campione contenente lo ione drogante sia per quello che non lo contiene.

## ESEMPIO 11

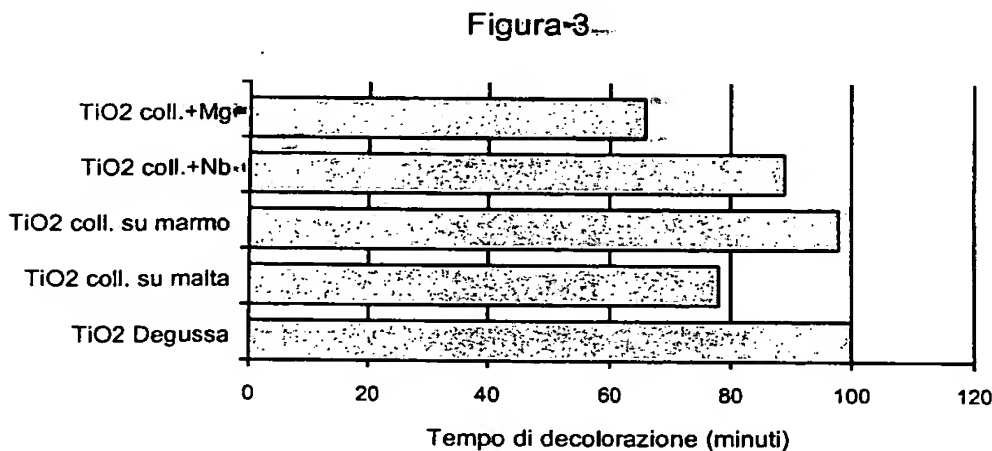
Degradazione dell'acido 3-4-diidrossicinnamico

Seguendo essenzialmente quanto descritto nell'esempio 9, e utilizzando

acido 3-4-diidrossicinnamico 0,26 mM (3 ml) in acqua è stato valutato:

- a) il comportamento del campione preparato secondo l'esempio 7 usando il colloide di titanio biossido drogato con niobio preparato come descritto nell'esempio 3;
- b) il comportamento del campione preparato secondo l'esempio 7 usando il colloide di titanio biossido drogato con magnesio come descritto nell'esempio 4;
- c) e il comportamento del campione di titanio biossido colloidale preparato secondo l'esempio 8 su un campione di marmo.

Per confronto è stato valutato un campione di titanio biossido Degussa non colloidale. I risultati sono illustrati nella Figura 3.



Come si può notare nella Figura 3, i tempi di decolorazione (ossidazione dell'inquinante) dei fotocatalizzatori secondo la presente invenzione sono tutti inferiori rispetto al titanio biossido Degussa in forma non colloidale.

#### ESEMPIO 12

##### Degradazione dell'estratto alcolico di tabacco

Seguendo sostanzialmente quanto descritto nell'esempio 9, e utilizzando



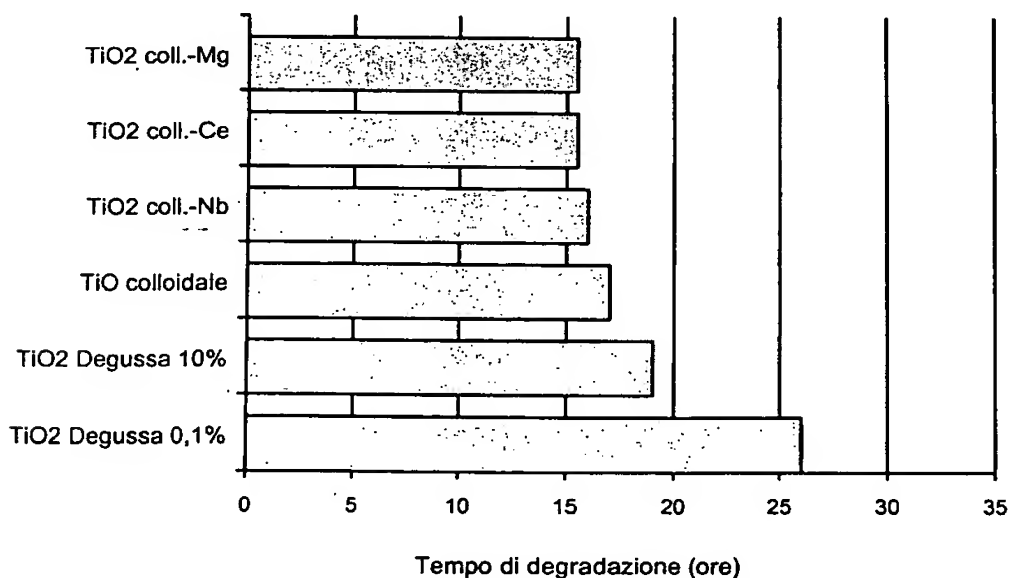
do estratto alcolico di tabacco su matrici di cemento, è stato valutato

- a) il comportamento del campione preparato secondo l'esempio 7 usando il colloide di titanio biossido descritto nell'esempio 1;
- b) il comportamento del campione preparato secondo l'esempio 7 usando il colloide di titanio biossido drogato con cerio preparato come descritto nell'esempio 2;
- c) il comportamento del campione preparato secondo l'esempio 7 usando il colloide di titanio biossido drogato con magnesio come descritto nell'esempio 4;

L'estratto alcolico di tabacco è stato aggiunto in quantità tale da produrre un abbassamento della trasmittanza dal 75 aq1 40, letti a 450 nm.

Per confronto è stato valutato un campione di titanio biossido Degussa al 10% ed allo 0,1%, ed uno non trattato. I risultati sono illustrati nella Figura 4.

Figura 4



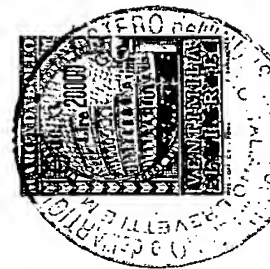
Come si può osservare nella Figura 4, i tempi di degradazione dell'inqui-

nante per i fotocatalizzatori secondo la presente invenzione sono tutti inferiori rispetto al titanio biossido Degussa in forma non colloidale.

## RIVENDICAZIONI

1. Uso di preparazioni colloidali incolori di titanio biossido o di un suo precursore, per la conservazione dell'aspetto originario di manufatti cementizi, lapidei o marmorei tramite applicazione sulle loro superfici.
2. Uso di preparazioni secondo la rivendicazione 1 contenenti uno ione metallico scelto dai gruppi I-Va, dei lantanidi o degli attinidi della tavola periodica e le loro miscele.
3. Uso di preparazioni secondo la rivendicazione 2 contenenti uno ione metallico scelto tra litio, berillio, magnesio, scandio, ittrio, lantanio, cerio, niobio, vanadio zirconio e le loro miscele.
4. Uso di preparazioni secondo la rivendicazione 3 contenenti ioni scelti fra magnesio, cerio, niobio e lantanio.
5. Uso di preparazioni secondo la rivendicazione 2 contenenti lo ione metallico in quantità dallo 0,1 al 5% (percentuale espressa come atomi di ione metallico rispetto agli atomi di titanio)
6. Uso di preparazioni secondo la rivendicazione 5 contenenti lo ione metallico in quantità dallo 0,1 al 1%.
7. Uso di preparazioni secondo la rivendicazione 1 in cui il titanio biossido è prevalentemente sotto forma di anatasio.
8. Uso di preparazioni secondo la rivendicazione 7 in cui il titanio biossido è sotto forma di anatasio almeno per il 75%.
9. Uso di preparazioni secondo la rivendicazione 1 in cui il precursore del titanio biossido è un prodotto in grado di produrre titanio biossido prevalentemente sotto forma di anatasio.

10. Uso di preparazioni secondo la rivendicazione 9 in cui il precursore del titanio biossido è un prodotto in grado di produrre titanio biossido prevalentemente sotto forma di anatasio con opportuni trattamenti termici.
11. Uso di preparazioni secondo la rivendicazione 9 in cui il precursore del titanio biossido è scelto dal gruppo comprendente,  $TiCl_4$ ,  $TiOSO_4$  e titanio alcossido.
12. Uso di preparazioni secondo la rivendicazione 1 per ossidazione di sostanze inquinanti scelte dal gruppo comprendente sostanze organiche presenti nell'ambiente a causa di scarichi di autovetture o industriali, e composti inorganici.
13. Uso di preparazioni secondo la rivendicazione 12 per ossidazione di ossidi di azoto  $NO_x$ .
14. Uso di preparazioni secondo la rivendicazione 1 in cui il titanio biossido in forma colloidale viene preparato con tecniche sol-gel in modo da avere particelle delle dimensioni comprese tra 10 e 200 Å.
15. Uso di preparazioni secondo la rivendicazione 14 in cui le particelle di titanio biossido hanno dimensioni comprese tra 50 e 100 Å.
16. Uso delle preparazioni secondo la rivendicazione 1 in sospensione acquosa che viene applicata al manufatto a piccole aliquote successive fino a raggiungere lo spessore desiderato.
17. Uso delle preparazioni secondo la rivendicazione 1 in cui la sospensione colloidale viene seccata sotto vuoto in modo da ottenere una polvere che può essere risospesa in acqua mantenendo le sue proprietà colloidali.



18. Metodo per preservare l'aspetto originario di manufatti cementizi, lapidei o marmorei dall'azione di agenti atmosferici caratterizzato dal fatto che la superficie di detti manufatti viene trattata con preparazioni colloidali incolori di titanio biossido o di un suo precursore.
19. Metodo secondo la rivendicazione 18 in cui le preparazioni di titanio biossido o di un suo precursore contengono uno ione metallico scelto dai gruppi I-Va, dei lantanidi o degli attinidi della tavola periodica e le loro miscele.
20. Metodo secondo la rivendicazione 19 in cui le preparazioni di titanio biossido o di un suo precursore contengono uno ione metallico scelto tra litio, berillio, magnesio, scandio, ittrio, lantanio, cerio, niobio, vanadio, zirconio e le loro miscele.
21. Metodo secondo la rivendicazione 20 in cui le preparazioni di titanio biossido o di un suo precursore contengono ioni scelti fra magnesio, cerio, niobio e lantanio.
22. Metodo secondo la rivendicazione 19 in cui le preparazioni di titanio biossido o di un suo precursore contengono lo ione metallico in quantità dallo 0,1 al 5% (percentuale espressa come atomi di ione metallico rispetto agli atomi di titanio).
23. Metodo secondo la rivendicazione 22 in cui le preparazioni di titanio biossido o di un suo precursore contengono lo ione metallico in quantità dallo 0,1 al 1%.
24. Metodo secondo la rivendicazione 18 in cui il titanio biossido è prevalentemente sotto forma di anatasio.
25. Metodo secondo la rivendicazione 24 in cui il titanio biossido è sotto

forma di anatasio almeno per il 75%.

26. Metodo secondo la rivendicazione 18 in cui il precursore del titanio biossido è un prodotto in grado di produrre titanio biossido prevalentemente sotto forma di anatasio.
27. Metodo secondo la rivendicazione 26 in cui il precursore del titanio biossido è un prodotto in grado di produrre titanio biossido prevalentemente sotto forma di anatasio con opportuni trattamenti termici.
28. Metodo secondo la rivendicazione 26 in cui il precursore del titanio biossido è scelto dal gruppo comprendente,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiOSO}_4$  e titanio alcossido.
29. Metodo secondo la rivendicazione 18 per l'ossidazione di sostanze inquinanti scelte dal gruppo comprendente sostanze organiche presenti nell'ambiente a causa di scarichi di autovetture o industriali, e composti inorganici.
30. Metodo secondo la rivendicazione 29 per l'ossidazione di ossidi di azoto  $\text{NO}_x$ .
31. Metodo secondo la rivendicazione 18 in cui il titanio biossido in forma colloidale viene preparato con tecniche sol-gel in modo da avere particelle delle dimensioni comprese tra 10 e 200 Å.
32. Metodo secondo la rivendicazione 32 in cui le particelle di titanio biossido hanno dimensioni comprese tra 50 e 100 Å.
33. Metodo secondo la rivendicazione 18 in cui una sospensione acquosa della preparazione colloidale di titanio biossido o di un suo precursore che viene applicata al manufatto a piccole aliquote successive fino a raggiungere lo spessore desiderato.



34. Metodo secondo la rivendicazione 33 in cui la sospensione colloidale viene seccata sotto vuoto in modo da ottenere una polvere che può essere risospesa in acqua mantenendo le sue proprietà colloidali.
35. Manufatto cementizio, lapideo o marmoreo caratterizzato dal fatto di essere ricoperto con una preparazione di titanio biossido o di un suo precursore.
36. Manufatto cementizio, lapideo o marmoreo secondo la rivendicazione 35 in cui la una preparazione di titanio biossido o di un suo precursore contiene uno ione metallico scelto dai gruppi I-Va, dei lantanidi o degli attinidi della tavola periodica e le loro miscele.
37. Manufatto cementizio, lapideo o marmoreo secondo la rivendicazione 36 in cui la una preparazione di titanio biossido o di un suo precursore contiene uno ione metallico scelto tra litio, berillio, magnesio, scandio, ittrio, lantanio, cerio, niobio, vanadio zirconio e le loro miscele.
38. Manufatto cementizio, lapideo o marmoreo secondo la rivendicazione 37 in cui la una preparazione di titanio biossido o di un suo precursore contiene ioni scelti fra magnesio, cerio, niobio e lantanio.
39. Manufatto cementizio, lapideo o marmoreo secondo la rivendicazione 36 in cui la una preparazione di titanio biossido o di un suo precursore contiene lo ione metallico in quantità dallo 0,1 al 5% (percentuale espressa come atomi di ione metallico rispetto agli atomi di titanio).
40. Manufatto cementizio, lapideo o marmoreo secondo la rivendicazione 39 in cui la una preparazione di titanio biossido o di un suo pre-

corsore contiene lo ione metallico in quantità dallo 0,1 al 1%.

41. Manufatto cementizio, lapideo o marmoreo secondo la rivendicazione 35 in cui il titanio biossido è prevalentemente sotto forma di anatasio.
42. Manufatto cementizio, lapideo o marmoreo secondo la rivendicazione 41 in cui il titanio biossido è sotto forma di anatasio almeno per il 75%.
43. Manufatto cementizio, lapideo o marmoreo secondo la rivendicazione 35 in cui il precursore del titanio biossido è un prodotto in grado di produrre titanio biossido prevalentemente sotto forma di anatasio.
44. Manufatto cementizio, lapideo o marmoreo secondo la rivendicazione 43 in cui il precursore del titanio biossido è un prodotto in grado di produrre titanio biossido prevalentemente sotto forma di anatasio con opportuni trattamenti termici.
45. Manufatto cementizio, lapideo o marmoreo secondo la rivendicazione 43 in cui il precursore del titanio biossido è scelto dal gruppo comprendente,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiOSO}_4$  e titanio alcossido.
46. Manufatto cementizio, lapideo o marmoreo secondo la rivendicazione 35 in cui la una preparazione di titanio biossido o di un suo precursore funge da ossidante per sostanze inquinanti scelte dal gruppo comprendente sostanze organiche presenti nell'ambiente a causa di scarichi di autovetture o industriali, e composti inorganici.
47. Manufatto cementizio, lapideo o marmoreo secondo la rivendicazione 46 in cui la una preparazione di titanio biossido o di un suo precursore funge da ossidante per ossidi di azoto  $\text{NO}_x$ .



48. Manufatto cementizio, lapideo o marmoreo secondo la rivendicazione 35 in cui il titanio biossido in forma colloidale viene preparato con tecniche sol-gel in modo da avere particelle delle dimensioni comprese tra 10 e 200 Å.
49. Manufatto cementizio, lapideo o marmoreo secondo la rivendicazione 48 in cui le particelle di titanio biossido hanno dimensioni comprese tra 50 e 100 Å.
50. Manufatto cementizio, lapideo o marmoreo secondo la rivendicazione 35 in cui una sospensione acquosa della preparazione di titanio biossido o di un suo precursore viene applicata al manufatto a piccole aliquote successive fino a raggiungere lo spessore desiderato.
51. Manufatto cementizio, lapideo o marmoreo secondo la rivendicazione 35 in cui una sospensione colloidale della preparazione di titanio biossido o di un suo precursore viene seccata sotto vuoto in modo da ottenere una polvere che può essere risospesa in acqua mantenendo le sue proprietà colloidali.
52. Processo per l'allestimento di preparazioni colloidali incolori di titanio biossido o di un suo precursore contenenti uno ione metallico scelto dai gruppi I-Va, dei lantanidi o degli attinidi della tavola periodica e le loro miscele, caratterizzato dal fatto che l'idrolisi del titanio biossido avviene direttamente in presenza del sale dello ione metallico per co-precipitazione o mescolamento.
53. Processo secondo la rivendicazione 52 caratterizzato dal fatto che lo ione metallico è scelto dai gruppi I-Va, dei lantanidi o degli attinidi della tavola periodica e le loro miscele.

54. Processo secondo la rivendicazione 53 caratterizzato dal fatto che lo ione metallico è scelto tra litio, berillio, magnesio, scandio, ittrio, lantanio, cerio, niobio, vanadio, zirconio e le loro miscele.
55. Processo secondo la rivendicazione 54 caratterizzato dal fatto che gli ioni sono scelti fra magnesio, cerio, niobio e lantanio.
56. Processo secondo la rivendicazione 53 caratterizzato dal fatto che lo ione metallico è presente in quantità dallo 0,1 al 5% (percentuale espressa come atomi di ione metallico rispetto agli atomi di titanio).
57. Processo secondo la rivendicazione 56 caratterizzato dal fatto che lo ione metallico è presente in quantità dallo 0,1 al 1%.
58. Processo secondo la rivendicazione 52 caratterizzato dal fatto che il titanio biossido è prevalentemente sotto forma di anatasio.
59. Processo secondo la rivendicazione 58 caratterizzato dal fatto che il titanio biossido è sotto forma di anatasio almeno per il 75%.
60. Processo secondo la rivendicazione 52 caratterizzato dal fatto che il precursore del titanio biossido è un prodotto in grado di produrre titanio biossido prevalentemente sotto forma di anatasio.
61. Processo secondo la rivendicazione 60 caratterizzato dal fatto che il precursore del titanio biossido è un prodotto in grado di produrre titanio biossido prevalentemente sotto forma di anatasio con opportuni trattamenti termici.
62. Processo secondo la rivendicazione 60 caratterizzato dal fatto che il precursore del titanio biossido è scelto dal gruppo comprendente,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiOSO}_4$  e titanio alcossido.

(ROS/pd)



1800PTIT

Notarbartolo & Gervasi S.p.A.

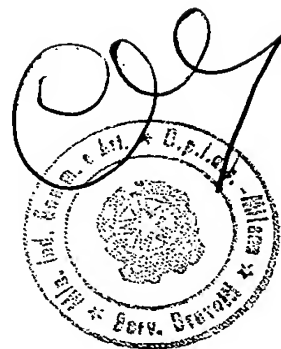
Milano, 25 giugno 1999

p. ITALCEMENTI S.p.A.

il Mandatario

Dr. Diego Pallini

NOTARBARTOLO & GERVASI S.p.A.



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**